

昭和30年 / 月3/日

特許庁長官

1. 発明の名称

と刊記録を必ず からが からから 非医療用数菌素をよびその製造法

- 2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

名 岩 岩 宮 (ほか)名)

特許出願人

住 所

大阪市東区北浜5丁目15番地

(209) 住友化学工業株式 持 方 50. 2. 3

5. 代

住 所

大阪市東区北沢5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男 交流

公開特許公報

①特開昭 51-88631

昭51. (1976) 8. 3 43公開日

②特願昭 50-13872

②出願日 昭50. (1975) 1.31

審査請求

(全9 頁)

庁内整理番号 6136 KK

> 6516 49.

6667 69

12Kd KK

52日本分類

30 F371,221

30 F91 16 E33/

16 E62

51) Int. C12

AOIN 9/22 c 07 D207 / KO co1 Ddo7 / 44

C07D 209/ 54

C070491/08

一般式



$$\begin{array}{ccc}
R_0 & R_{10} \\
 & | & | \\
 & -o = o - \\
\end{array}$$

Roシよび Roは水来原子あるい で示されるビニレン基、次の一般式

(式中、Yは敬奉原子あるいはよ



特朝 昭51-88631(2)

で示される!~(ょーニトローミャハロゲノ フェニル)ピロリグンース、エージオン製薬 体を有効成分として含有することを特徴とす る非医療用金書詞

(4) 一般式

,

〔式中、 A は特許請求の範囲第 / 項に記載 と同じ意味を有する。】

で示される二塩基酸せたはその無水物と一般

と同じ意味を有する。〕

で示されるアニリン類とを脱水離合させて、 一般式

(式中、R1, R2, R3 かよび R4は水素原子も るいは低級アルキルギを表わす。) で示されるエテレン等、次の一般式倒

(式中、 R₅, R₆, R₇ タよび R₈ は水素原子も るいは低級アルキル帯を表わす。)

で示されるシグロプロピレン基、次の一般式

(式中、Rgやよび Rioは水素原子あるいは、 低級アルキル夢を表わず。) て示されるビニレン基、次の一般式が

(式中、Yは世業原子あるいはメ を表わす。)

(式中、A かよび X は前途と同じ意味を有

で示されるノー(ォーニトローミーハロゲノ 、体を得るととを特徴とする非医療用激量剤の 御 进 法。

3.発明の詳細な説明

本発明は新規カノー(コーニトロージ ゲノフュニル) ピロリクンース : よージオン制 準体を有効成分として含有することを軽微とす る非極度用設備料かとびその製造法に関するも

すなわち、本発明はい次の一般式(i)

$$\bigvee_{i=1}^{n} \mathbf{M} - \sum_{\mathbf{x}}^{\mathbf{MO^{S}}} \mathbf{x}$$

て示されるシクロ

(吹中、Id世業原子あるいはメチレン英 を表わす。)

で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメ チョデンエテレン芸を表わす。〕 で示されるノー(コーニトローミーハロゲノフ ュニル)ピロリジンース,ミージオン酵準体を 有効成分として含有することを特徴とする非医 使用豊富 額 かよび(3) 次 の一般式師

【式中、Aは前途と同じ意味を有するo 】 で示される二塩岩間せたはその無水物と一般式

で示されるアニリン祭とを脱水組合させて、一般式(i)

$$A = \bigcup_{i=1}^{N} MO^{5}$$
(1)

(式中、A かよび X 杜前送と同じ意味を有する。)

で示されるノー(コーニトローミーハロゲノフェニル)ピロリツンース、ミージオン静準体を 待ることを特徴とする非医療用設置剤の製造法 である。

ノーフェニルピロリツンー」、 3 ーツオン時 導体のうちノー(3 、 3 ーツハロゲノフェニル) ピロリツンー」、 3 ーツオン静準体が発展的な 設置作用を有することは、本発明者らによる等 公昭 47 ー/3 43 3 号公様により公知となってい るが、その後の幹細を検討により、これもの化 会助はマメ科、 クリ科かよびナス料の植物に高 後定で散布した場合、 しばしば癌変を生じたり、 生育抑制作用を示したりすることが明らかとな

一方、本発明化合物をイネ、キュウリ、ダイコン、トマト、ハグサイ、インゲン、エンドウナス、ピーマン、アズキ、タバコ、ソラマメ、メロンなど広範囲の作物に数布しても、何ら客作用は認められず、本発明化合物は各種作物に楽客を全く示さないと言って良い。

以上の事実は本発明化合物が最間要作物の設 歯剤としてきわめてすぐれた性質を有する薬剤

特開 昭51-88631(3) った。したがって同系統化合物の使用場面かよ び使用時期が限定されるという欠点があった。 かかる観点より、本発明者らは各種植物に楽客 を示さないで作物の病害防除に卓抜した効果を 有する化合物の探索に鋭意努力した。その結果、 本発明化合物が上記化合物類の3,5一位のハ ロゲン原子の一方をニトロ茶で置き換えたもの であるが、病害防除効果は全く変らず、植物に 対する楽客が全く認められたいという着くべき 性質を有することが判明した。本発明化合物は 金で新規合成化合物であり、その病害防除効果 がきわめて優れ、しかも作物に対し全く客作用 を示さない事実は過去の知見から全く予想され 得なかったことであり、またその効果は産業上 **息わめて有用であることは言うまでもたい。さ** て、本発男化合物の病害防険効果についてさら に詳しくは私のいもち者、故枯者、とま葉枯瘠、 はか苗病、小粒菌核病、各種ソ薬薬の直核病、 うどんと病、灰色かび病、炎そ病、糖飲病、疫 病、暴妄病、愛かび病、立枯病、苗立枯病、養

であることを示している。

本発明の()は前途した新知見に基づいて完成されたもので、一般式(j)で示されるノー(ョーニトコーミーハロゲノフェニル) ピロリジンー」、ミージオン酵導体を有効成分として含有するととを特徴とする非医療用殺菌剤である。

突 单 例 /

テルモルホリン等、好せしくはトリエチルアも 、ンを森加すれば少なくとも 1/0℃以上では容易 に反応が進む。さらに低温下で反応を行なわせ る必要のある場合には、一般式師で示されるこ 塩基酸の無水物と一般式炉で示されるアニリン **楽とを進当な器様、たとえばペンゼン、トルエ** ン、キシレン、ューヘキサン、イソプロピルエ ーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢 食エチル、クロルペンセン(リグロイン、好え しくばトルエン中で反応させ、中間体である二 塩基酸のモノアニリド酵薬体を生成させ、これ に適当な脱水剤たとえば無水酢酸、テオニルク ロリド、フセチルクロリド、三塩化リン等好主 しくは無水酢酸を作用させれば、//0℃以下で *** も容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得る ことができる。

以下合成の実施例をおげて本発明もさらに評価に説明するが本発明化合物の出発原料の推測、 反応条件はとれらの外に限定されることなく、 広い範囲で変更が可能であることはいりまでも ない。

た祖生成物をローヘキサンーペンゼン福合器様より再植してヨー(ヨークロロー(オーショニル)ーノ、コージメテルーノ、コージカルボキシイミド 2.9 g

元業分析値(01.8111 N20404として)

. O(46) H(46) N(46) O4(46)

計算値 52.18 3.77 7.5/ /2.03

突靭値 53.04 3.7/ 9.45 /2./8

。)無水シトラコン間 5.4 g、 3 ークロロー 3 ーニトロアニョン 8.4 g かよびトルエン 5 の elを 100 el 4 ロフラスコに仕込み、 3 時間 5 の~ 4 の ℃で授辞した。 得られたシトラコン酸 モノアニョ 1 の結晶を炉 集し、よく乾かしたのち 100 el 4 ロフラスコに無水酢酸 5 の el 4 の el 5 を共に仕込み、 1 時間 7 の~ 4 0 ℃で機体した。反応終了 使、反応被を多量の水にあけ、析出した結晶を炉集し、減圧下にデシケーターで乾燥させた。 後、

イ)製造法の一般操作法

●)無水コハタ酸 4.0 g かよび 3 ークロロー 5 ーニトロアニリン 3.3 g とを 1.0 d ナス フラスコに仕込み、1 s 分間 170~190℃ に加熱した。冷後、反応マスをエタノー ルより再結して N ー(3 ークロロー s ー ニトロフュニル)コハタイミド 4.2 g を 得 た。 np 183.0~184.5℃

元素分析値(O10HyN2O4O4として)

C(%) H(%) N(%) OL(%)

計算値 47./4 2.78 //.00 /3.92

突衛値 47.23 2.89 //.02 /3.44

。) / , 』 ー ツ メ テ ル ー / , 』 ー シ ク ロ プ ロ パ ン ツ カ ル ポ ン 徳 3.7 g、 3 ー ク ロ ロ ー s ー ニ ト ロ ア ニ リ ン 4.0 g、 ト リ エ チ ル ア ミ ン の / g か よ び キ シ レ ン 3 の 試 を 水 分 分離 器 を 付 し た 3 の 試 4 ロ フ ラ ス コ に 仕 込 み 5 時 間 提 拌 遺 茂 さ せ た 。 反 応 義 了 後、 減 圧 下 に キ シ レ ン を 留 去 し て 得 ら れ

エタノールより再結して N - (3-クロ/キャス ロー S - ニトロフェニル) シトラコンイ ミド 10.8 まを得た o mp /4/.5~ /42.0℃ 元素分析値 (01187N2 C4 C4 として)

O(%) H(%) N(%) C4 (%)

計算值 49.54 2.45 /0.5/ /3.29

奥蜀值 49.74 J.75 /0.49 /3.43

上記製法法に従って合成し得られた結果を集 / 表に示す。ただし、化合物番号/,3,4,/2 および / 4 は a) の方法、化合物番号 2,4,5, 7,//,/5,/7 かよび / 8 は b) の方法、化合物 番号 8,9,/0,/3,/4 は o) の方法で合成した。

.]		<u> </u>		得 5	n	Æ	4 2 K	B #	体	•	
ジカルボン酸剤	アニリン類	化配	化学	排 造`式		e 収率	物域定数	元素分析值(多)			
		7				(%)	mp°C	0	H		C#
соон соон	NO2 NH2	/.	NO ₂	1		E	/85.0~ 6.5	計 47.16 実 47.23	2.78 2.89	11.00	-/3.92 /3.66
соон сн ² соон	,	2	C4	н Сн³	· — i · · · · — ·	84	/19.0~/20.0	計 约. 门	3. 38 3. 42	10.43	13.19
ся ^д — соон ся ^д	•	3	CA NO2	OH ₃	:::	79	114.0~ 5.0	計 50.98 実 50.84	3.93		12.54
св ₃ ⊥ соон	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4	Q.£ NOg	A CHES		83	141.0~143.5	計 <i>50.98</i> 実 <i>50.81</i>	3.93 3.86	9.91	12.54
ж. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст. Ст	•	5	OA NO2	} °4 E9 (1))	86	95.5~ 8.0	計 5% //	4.88	9.02	11.41
COOR	•	6	0.4 NO ₂	Ď		. 74	151.0~ 3.5	計 49.54	265		/3,29
CHS COOR		7	O.4 NO ₂	OHS OHS	:	85	149.0~150.0	計 ²² 97	3.77	9.51 9.52	12.03

	1	1		得	. 6	n	九	1 2 F	10 #	体		
ジカルポン酸類	アニリン類	比	化学	**	<u>#</u>	₹	収·率	物理定数	元月	分析	M (9	6)
		編			AE.		(≸)	mp °C	C	H	H	Q.s
COOH	MO ³ ME ³	8	NO2	S.			75	166.0~ 7.0	計 47.54		11.01	14.03 14.28
CH2 COOH		9	NO ³	n Çr	H ₃		8/	141.5~ 2.0	計 49.54 実 49.76		10.51	/3, 29 /3, 43
CH2 COOH	,	10	SO2		H ₂		67	155.0~ 5.5	計 49.54		10.51	13.29
COOH	•	"	NO ₂	**	•		88	131.0~ 2.0	計 52.10		8.48 8.58	10.98
COOR	,	/2	EOg	*	D .		£3	188.5~191.0	計 56.77 実 56.26			11.05
GOOR COOR	,	/3	NOS.	, ,	Ð		7/	164.0~ 6.5	单位似		8.74 8.95	
COOR	•	14	CA NO2	, ,	D		85	181.0~ 4.0	計 年 5. 4	341	8.79 8.88	11.12

		T	# 6 h	た	1 & F	# 详	体		
ジカルポン酸類。	アニリン類	化	化学構造式	→ 収率	物理定数	元素分析值(多)			
		1	化学 " 帶 · 造 式	(\$)	ар ℃	0	H	¥	q.é
COOR	HT-	15		86	180.5~ 3.0	BH 40.16	236	9.37	3 2.71
соон	нов		NO SOM	· .		突 40.12	252	9.35	26.99
CH3 - COOH .		16	Br OHS	8.2	123.0~ 5.0	Bt 44.05	3.40	8.54	Ž4, 42
COOH		0	NO		3.0	奥似品	3.45	8.73	<i>2</i> 4. 33
H0000 2 ^{ED}		7	Br >	77	186.0~ 9.0	et 46.03	3,28	8.26	Ž 3. 56
OEE COOR		'	NOS CES		1	突 44. 16	3.29	8.35	23. <i>5</i> 4
COOR			*=			et 45.79	3.03	7.63	2/.76
COOR		18	MON PI (9)	79	· /78.5~/8/.5	突 45.83	311	7.68	21.70

とのようにして得られた本発明化合物を実験 に使用する際には、他成分を加えず純粋な形で 使用できるし、また殺菌剤として使いやすくす るために担体と混合して使用することができ、 通常の形態、たとえば粉剤、水和剤、乳剤、他 剤、粒剤、蝶の刺、螺螺剤、エアーソール等のい ずれとしても使用することができる。

次に本敷質剤の配合例をあげ、以上の実際を 説明する。

配合例 / 粉 剤

化合物(d) 3 都とクレータフ部とをよく粉砕 混合すれば、主剤含有量 3 多の粉剤を得る。 使用に際してはそのまま散布してもよく、粉 衣処理しても良い。

配合例2 水和剤

化合物(7) s の部、温展剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩素) s 部 かよび 珪藻土 4 s 部をよく粉砕混合すれば、主剤合有量 s の f の水和剤を得る。使用に際しては水で希釈して散布してもよく、浸液処理しても良い。

配合併 乳 剤

化合物は30部、ジェテルスルホキシド 20部、キシレン20部かよび乳化剤(ポリオキシェテレンフェニルフェノールエーテル系)ノの部を混和すれば、主剤含有量30分の乳剤を得る。使用に扱してはそのまま機器してもよく、水で物釈して飲布しても良い。

配合例 4 粒 剂

化合物の5部、クレー 93.5部かよび結合剤 (ポリピニルアルコール系) / 5 部をよく粉砕混合し、水で練り合せたのち造粒乾燥すれば、主剤含有量5 %の粒剤を得る。使用に際してはそのまま散布する。

配合例 5 複合粉剂

実施例2 稲モンガレ病防除効果・/

旗 2 碧

化合物器	专	有効成分濃度	発 病 度
		(ppm)	(\$)
本発明化台	1 th /	1000	0
•	2		. 0 .
	. 3		0
ř	4	•	0
,•	5	. •	0
•	6		0
	7	•	0
•	8	. •	· 0
	9	•	0
, .	10		· 0
	. //		.0
i	12	•	0
•	/3	,	0
,	14	,	0
,	15		. 0
. ,	16		0
	17		0
•	18		0
対 照 例 ガー(3,3 フェニル)			
コハク酸イミ 50多水和南			
無処	理	–	100.0

9 cm 植木鉢 に栽培した稲(品種 ゜ 近観 3 3 号)が草丈 6 0 cm 程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して / ポット当り / 0 叫ずつ散布した。 4 時間後、寒天培地培養の本病菌(Pellicularia sasakii)の菌糸片(直径 5 m)を稲の業鞘に接種して 2 m ℃の何無器に静置した。

さらに《日後、発病した病変長を測定して、 発病皮を求めたところ第2表のような結果を 得た。

調査基準をよび発病度の計算法

発病を全く認めないもの・・・・・・・指数 0 /0m/m以下の病療を認めるもの・・・・・・指数 / /0~30m/mの # ・・・・・・・・指数 2 30m/m以上の # ・・・・・・・・ 指数 4

 $(H = n_1 + n_2 + n_3 + n_4)$

実施例3 稲モンガレ病防除効果ー2

9 cm 植木鉢に栽培した稲(品種:近最33 号)が草丈 6 0 cm 程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈してノポット当 り/ 3 sul ずつ散布した。散布7日後、寒天培 地培養の本病菌(Pellicularia sasakii)の菌糸 片(直径 5 m)を稲の業鞘に接積して28℃ の恒振器に静優した。

さらに4日後、発病した病変長を測定して 発病度を求めた。結果は第3表に示した。な か、調査基準かよび発病度の計算法は実施例 2と同じである。

化合物番号	有効成分機度 (ppm)	発 病 度 (多)
本発明化合物 /	1000	. 0
# 4	•	. 0
, s	,	
# #9	,	0
	•	. 0
, /5		0
対 原 例 ドー(3,5ージタロロ フェニル) コハタ酸イミド ちの多水和剤	•	5.0
対 無 例 ※ ネオアソジン 6 よ ラ液剤	('/000培育()	35.8
無処理	_	100.0

※・・・・・・ 市駅敷曹剤

実施例4 インゲン菌核病肪除効果

9 cm 植木鉢に第 / 本葉期になるまで栽培し たインゲン(品種:大正金時)に水和剤形態 の供飲業剤を/鉢/の叫ずつ散布した。散布 /日後、東天培地の本病菌(Sclerotinia sclerotiorum) の萬糸片を初生業に張りつけ接種して、20 ℃多湿复型器に入れた。 3日後に発射した病 変長より発病度を求めたところ第4表の結果: を得た。

化合物番号	有効成分後度 (ppm)	発 病 変
本発明化合物 2	1000	0.
•	500	0
	250	. 0
	125	0
16	1000	0
	500	0
	250	0
·	125	0
対照例		
¥一(3,5一ジクロロ フェニル)	1000	o .
SAMPLE F	500	0
50多水和钢	250	2.5
	125	10.0
無処理	<u>-</u>	100.0

実施例と 作物に対する集容試験

供食作物やよび品質

キュ クリ(久賀米蔣合耳題)、トマト(世界一)。 インゲン(大正金時)、ダイズ(奥原早生核豆) ナス(千貫ナス)、タパコ(プライトイエロー)

耕種板要

キュウリ、インゲン、ダイズ トマト、ナス、タバコ

試験方法

措程をよび移植した鉢植えの植物が供飲 できるまで生育した時、水和剤形態の供飲 薬剤を/鉢50gよずつ散布した。散布後、 ビニールハウスで栽培を続けて20日後に 楽客の有無および程度を観察した。 業容程度の基準

異状なし、 原因不明の軽い異状がわずかにある。 葉の //4 以下に楽客による異状がある。 1/4~1/2K · 1/2以上K 株金体化

	# *	- 5		R			
			# :	* C	A	蔵	
供試業剂	有効成分量	+	<u> </u>	4	y	+	•
	(ppm)	7	7	インゲン	イズ	2	ж Э
中部男化会物 /	2000	±		_	±	_	
	1000	_		_	– ·	_	±
•	500	· -		_	, –		_
• •	250			-	_	_	· _
* . 3 .	2000	_	-	_	_	<u>·</u>	-
	1000	_	-	·	_	_	· <u>· ·</u>
	\$00 -	_	_	_	_		_
•	250	_	_	_	-	_	_
• 4	2000	±	_	_	±	_	
	1000	_	_	-	_	_	.—
	500	_	_	_		_	· <u>-</u>
	250	-	_	_	_	_	_
	2000	_	± '	_	_	. —	±
·	1000	_	· _	_		-	_
·	500	– .	-		,	.—	. —
	250	-	_	_	_	_	
7	2000	_	±		_	_	±
}	1000	_	· _	_	± .	-	
	500			_		_	
-	250	_	_		_	_ .	

特開 昭51-88631(9)

6. 添付書類の日録
(1) 明 細 書 1 通 28 点
(2) 委 任 状 1 通
(3) 出験審査請求書 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出顧人または代理人

(1) 発 明 者